

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-091307

(43)Date of publication of application : 25.03.2004

(51)Int.Cl.

C03B 5/225

(21)Application number : 2003-138424

(71)Applicant : NIPPON ELECTRIC GLASS CO
LTD

(22)Date of filing : 16.05.2003

(72)Inventor : TAKAGI MASATAKA
YOSHIDA NORIYUKI
AKIMOTO TAKAKIMI
TAKAHASHI HACHIRO

(30)Priority

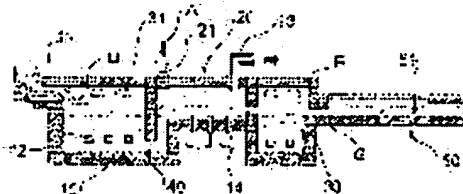
Priority number : 2002201020 Priority date : 10.07.2002 Priority country : JP

(54) METHOD FOR PRODUCING GLASS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing glass which certainly clarifies molten oxide-base multicomponent glass and produces homogeneous glassware.

SOLUTION: In the method for producing glass, helium and neon are fed to a glass raw material and/or the molten glass to deaerate and clarify the molten glass, thereby giving glassware with specified helium and neon contents after cooling. In a melting furnace shown in the figure, helium and neon A are fed through an introducing pipe 21, expand minute bubbles and accelerate the deaeration of the molten glass G to clarify it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-91307

(P2004-91307A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int. Cl.⁷

C03B 5/225

F I

C03B 5/225

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2003-138424 (P2003-138424)	(71) 出願人	000232243
(22) 出願日	平成15年5月16日 (2003. 5. 16)		日本電気硝子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-201020 (P2002-201020)		滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(32) 優先日	平成14年7月10日 (2002. 7. 10)	(72) 発明者	高木 雅隆
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
		(72) 発明者	吉田 紀之
			滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
		(72) 発明者	秋元 隆公
			滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
		(72) 発明者	高橋 八郎
			滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内

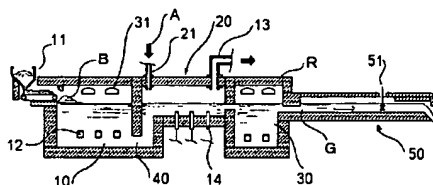
(54) 【発明の名称】 ガラス製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化物系多成分ガラスの溶融における清澄を確実におこなうことを可能とし、均質なガラス製品とすることのできるガラスの製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のガラスの製造方法は、ヘリウム、ネオンを前記ガラス原料及び／または前記溶融ガラスに対して供給し、該溶融ガラスの脱泡、清澄を行うことにより、冷却後のガラス物品に所定量のヘリウム、ネオンを含有させるガラス製造方法であって、図2のような溶融炉で、ヘリウム、ネオンAを導入管21によって供給し、微小気泡を膨張させ、溶融ガラスGからの脱泡を促進して清澄をおこなうものである。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所定の組成となるよう予め調整したガラス原料を加熱する工程と、該ガラス原料を溶融により所望の溶融ガラスにする工程と、該溶融ガラスを所定の形状に成形した後に冷却固化させて多成分の酸化物を主成分とするガラス物品にする工程とを有するガラス製造方法において、

ヘリウム及び／またはネオンを前記ガラス原料及び／または前記溶融ガラスに対して供給し、該溶融ガラスの清澄を行うことにより、冷却後のガラス物品に所定量のヘリウム及び／またはネオンを含有させることを特徴とするガラス製造方法。

【請求項 2】

ヘリウム及び／またはネオンをガラス原料及び／または溶融ガラスと接触させることによりガラス物品にヘリウム及び／またはネオンを 0.01～2 μL/g (0℃、1 気圧) 含有させることを特徴とする請求項 1 に記載のガラス製造方法。

【請求項 3】

ヘリウム及び／またはネオンを加熱されたガラス原料及び／または溶融ガラスと接触させる際に、該ヘリウム及び／またはネオンの気体の体積含有比を 0.1 以上にすることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のガラス製造方法。

【請求項 4】

ガラス物品の清澄剤成分の含有量が 0.001～3 質量％となるよう予めガラス原料を調整することを特徴とする請求項 1 から 3 の何れかに記載のガラス製造方法。

【請求項 5】

ヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラスと接触させる際に、溶融ガラスの粘度を 10^6 dPa·s 以下にすることを特徴とする請求項 1 から 4 の何れかに記載のガラス製造方法。

【請求項 6】

溶融雰囲気としてヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラス液面に接触させることを特徴とする請求項 1 から 5 の何れかに記載のガラス製造方法。

【請求項 7】

ヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラスと接触させる際に、溶融雰囲気圧を 0.01 MPa 以上にすることを特徴とする請求項 6 に記載のガラス製造方法。

【請求項 8】

ヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラスと接触させた後に、溶融雰囲気圧を 0.5 MPa 以下とすることを特徴とする請求項 1 から 7 の何れかに記載のガラス製造方法。

【請求項 9】

溶融ガラス及び／またはガラス原料の内部にヘリウム及び／またはネオンを供給することにより接触させることを特徴とする請求項 1 から 8 の何れかに記載のガラスの製造方法。

【請求項 10】

炉内に配設されたガス導入管及び／または多孔性耐火物を通じてヘリウム及び／またはネオンを供給することを特徴とする請求項 1 から 9 の何れかに記載のガラスの製造方法。

【請求項 11】

ガス導入管が Pt、Rh、Pd、Os または / 及び Ir を含有する金属材料製であるか、多孔性耐火物が Si、Al、Mg、Cr または / 及び Zr を含有するものであることを特徴とする請求項 10 に記載のガラスの製造方法。

【請求項 12】

ヘリウム及び／またはネオンを所定量含有する鉱物及び／またはガラスカレットをガラス原料として使用することを特徴とする請求項 1 から 11 の何れかに記載のガラス製造方法。

【請求項 13】

ヘリウム及び／またはネオンを 50℃ 以上に加熱した後、該ヘリウム及び／またはネオンを 500℃ 以上の温度差のある溶融ガラスと接触させることを特徴とする請求項 1 から 1

10

20

30

40

50

2の何れかにガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラス中の泡欠陥を減じてガラス物品の均質性を向上させるガラス製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

無機原料を高温に加熱して融液状態に保持した後、この熔融ガラスを所定形状に成形して冷却することで、過冷却液体状態とし、ガラス物品を製造する方法は、古くから利用されてきた基本的なガラス製造方法である。近年、各種の機能材料の発達に伴って、ソルゲル法等の固相反応に注目した製造方法や光ファイバー母材を製造する気相反応法等が行われるようになってきた。しかし、特殊ガラスであっても、安価に、しかも大量に製造が行えるという利点から、熔融による製造方法は、ガラス製造業の主流をなす製造方法であると言える。ガラス製造業にとって、熔融によって異物や泡等を含有せず、均質なガラス製品を高い効率で製造し、市場の要求に見合うガラス製品を供給することは、種々のガラス製品で長年取り組まれてきた重要な課題である。この課題を解決するため、これまで多くの発明が行われてきた。

【0003】

熔融による製造で問題となるガラス中のブツ、脈理や異質結晶の析出、そしてそれらの問題を克服しても、まだ重要な問題として、泡を完全に除去するという困難な課題が残る。この泡の除去のために、一般に清澄剤と呼ばれる微量添加剤を原料組成中に添加する方法が行われている。この清澄剤を添加する方法は、酸化還元反応により微小径の泡を膨張させ、熔融ガラスから泡の上昇を促進する容易かつ安価な方法として、長い歴史をもつものである。

【0004】

実際に行われている製造方法として、一般的なものは、大きく分けて図7に示したような連続式の生産方法と、図8に示したようなバッチ式生産方法がある。図7の連続式の生産方法では、まず各種ガラス原料、カレットを予め均質混合し、耐火物Rで構成された熔融炉の熔融槽10にある投入口11から機械的な投入装置によって連続的に投入する。そして、熔融槽10内をバーナー31、電極12によって高温に加熱することで原料Bにガラス化反応をおこさせる。そして熔融槽10に連結した清澄槽30内でガラス原料中に添加されていた清澄剤の酸化還元反応で発生した酸素泡等によって、ガラス化反応時に生じた炭酸ガス等の微小径泡を、熔融ガラスG表面に浮上させて清澄する。その後、熔融ガラスGはフィーダー50に配設されたスターラー51によって均質化され、成形部で所定形状に成形され、徐冷されてガラス製品となる。

【0005】

また、バッチ式生産方法では、連続式とは異なり熔融炉が複数槽で構成される場合は少なく、一般には図8に示したような単一槽の構成である。そして、この槽、すなわち耐火物Rで囲われた内部に配設された耐火性容器70に原料を投入して、間接的に発熱体41によって耐熱性容器70内のガラス原料を加熱する。その後、ガラス化反応により生成した熔融ガラスGについて、清澄等の一連の工程を同じ槽内で行う。そして、さらにスターラー51によって均質化した後、熔融ガラスGを熔融槽の底に設けた取り出し口60より流出させ、所定形状に成形し、徐冷を行ってガラス製品とする。

【0006】

また、上述の清澄剤を利用する化学的な方法以外に、物理的な方法として、特許文献1にもあるように、バブリングや攪拌技術を利用する場合もある。さらに大がかりな関連技術として、特許文献2にあるような減圧脱泡技術や、特許文献3にあるような遠心清澄等の清澄技術が、提案されている。そして、ヘリウムを利用する清澄方法として、特許文献4に開示されているものがある。

10

20

30

40

50

【0007】

【特許文献1】

特開2003-73129号公報(第2-11頁、第2図)

【特許文献2】

特開2002-249322号公報(第2-6頁、第1図)

【特許文献3】

特開昭49-75616号公報(第1-8頁、第1図)

【特許文献4】

米国特許第3,622,296号公報

【0008】

10

【発明が解決しようとする課題】

しかし、我々はいまだにこれらの技術によっても、種々のガラス製品を常に安定生産できるほどの高い信頼性を持ち、容易でしかも確実な清澄の技術開発に成功したとは言えない。清澄剤の添加は、確かに容易に採用しやすい方法であるが、添加物の種類、量、添加するガラス材質、加熱方法等の種々の要因によって慎重な検討が必要であり、一旦最良な選択がなされても、ガラス流量、溶融温度、溶融雰囲気等の影響を受けやすいという欠点がある。また添加剤の中には、環境問題等の影響が大きいために、多量に添加をすることが困難となるような添加剤もある。

【0009】

一方、空気によるバブリングやスターラーによる攪拌技術は、確実性にはまだ不安がある。むしろこれらの方法は、前述の清澄剤による脱泡効果を助けるため、有益な手段であり、他の方法との併用によって効果を高める補助的な方法であって、単独使用で高い効果を実現できるほどのものではない。

20

【0010】

さらに、これまでに開発されている真空脱泡技術や遠心清澄技術を駆使する溶融方法については、溶融ガラスからの脱泡の確実性は高くなるものの、脱泡装置が大がかりになるので高価になる傾向が顕著である。さらに、これらの方法は、大量生産を行うガラスに適用するには、大規模な製造設備を必要とするものであるため、広く採用される方法とはなっていない。

【0011】

30

一方、特許文献4については、清澄方法として初めてヘリウムガスに着目したものであるが、種々のガラス組成物への適用を試みることもなく、実用になう研究が行われたものではない。このため、この方法はその後広く普及もせず、この技術をさらに発展させた発明は20年以上行われていない。その理由は、特許文献4にもあるように、この方法が特定のガラス組成物に対して行われた補助的なものであるという考えに基づく発明であったこと、より広範囲な応用と他品種のガラス材質への適用等は予測できなかったことによるものである。このため、この方法の追従者は現れることはなく、広範に利用されている多成分の酸化物ガラスへの適用方法や新たな利用発明もなされることはなかった。

【0012】

本発明者は、このような状況に鑑み、ガラス製造業で利用される製造方法の内、最も一般的な溶融によるガラス製造方法であって、安定した大量生産を可能とし、しかも多種のガラス物品に適用できる安価で確実な清澄方法を提案するものである。

40

【0013】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明のガラス製造方法は、所定の組成となるよう予め調整したガラス原料を加熱する工程と、該ガラス原料を溶融により所望の溶融ガラスにする工程と、該溶融ガラスを所定の形状に成形した後に冷却固化させて多成分の酸化物を主成分とするガラス物品にする工程とを有するガラス製造方法において、ヘリウム及び／またはネオンを前記ガラス原料及び／または前記溶融ガラスに対して供給し、該溶融ガラスの清澄を行うことにより、冷却後のガラス物品に所定量のヘリウム及び／またはネオンを含有させることを特徴

50

とする。

【0014】

ここで、所定の組成となるよう予め調整したガラス原料を加熱する工程とは、複数のガラス原料を目標とするガラス組成になるように秤量し、均質混合して容器内に投入した後にガラス原料を加熱する工程ということを表している。

【0015】

さらに、所定の組成となるように予め調整したとは、加熱時のガラス表面からの蒸気圧の高いガラス構成成分の揮発による材質の変化や、加熱容器との高温反応による溶出等の化学反応によって発生するガラス組成変化を予め予測し、調整を施したガラス原料を準備することで、溶融冷却後のガラス組成を設定することである。

10

【0016】

また、ガラス原料とは、高温に加熱することで冷却した後に、いわゆる過冷却液体としてガラス化する物質であり、しかも多成分系酸化物の構成で表現することが可能であり、固化してガラス組成物となるものである。そして溶融冷却過程において、冷却手順、冷却条件如何によって表面、界面等の存在によりガラス表面及び内部に複数種の結晶相が生成しても、ガラス相が共存する結晶化ガラスであれば、本発明に属するものである。

【0017】

よって具体的なガラス原料としては、例えば無機物である酸化物、炭酸塩、燐酸塩、塩化物、各種ガラス等の単独あるいは混合物、化合物を主要成分とし、さらに添加物として前記の各種無機物以外に有機添加物、金属添加物等の単独あるいは混合物、化合物を添加することが可能である。そして、ガラス原料の出所に由来する区分で表せば、鉱物、人工合成物及び人工精製物等、複数のいずれを使用しても多成分系酸化物構成で表現できるガラス組成物になれば支障がないことを意味している。また、種々製法によりPPm、PPbオーダーの不純物を除去して高純度化した工業生産物を本発明の原料として採用し、ガラス物品に特定機能の付与や改善を行う場合がある。

20

【0018】

また、ガラス原料を加熱する工程については、加熱の方法や手段、設備を限定するものではない。よって加熱方法としては、間接加熱でも直接加熱でもよく、加熱手段としては、電気、各種燃料の燃焼、電磁波等の方法を単独あるいは組み合わせて複数併用することができる。さらに加熱設備についてもガラス化反応の妨げになるような反応性を有せず、高温での構造強度に支障がないものであって、目的に見合うだけの体積のガラス原料を同時に加熱することができる規模を有し、ガラス材質の溶融という使用目的に合致した構成材料で構築された装置であれば、使用することができる。

30

【0019】

さらに、該ガラス原料を溶融により所望の溶融ガラスにする工程とは、耐熱性容器内に該ガラス原料を保持しつつ、加熱によってガラス化反応を起こさせて、種々の反応ガスを発生しながら溶融ガラスを生成する工程であって、この工程中に発生する反応ガスや溶融ガラスとの高温反応性の低い材料により構成され、所要量の溶融ガラスを保持することのできる容器を利用し、この工程が実現されることになる。

【0020】

また、該溶融ガラスを所定の形状に成形した後に冷却固化させて多成分の酸化物を主成分とするガラス物品にする工程とは、溶融ガラスを各種の方法によって所望の形状とした後に、形状やガラス材質、用途に応じた手段によって室温まで冷却して多成分を主成分とするガラス製品にする工程のことである。

40

【0021】

ここで、多成分の酸化物を主成分とするとは、2種類以上の酸化物を含み、かつその2成分以上の酸化物についての質量%表記の含量が、意図的に5割以上含有するということを表している。そして、単一の組成を有するガラス組成物に不純物として複数の成分が混入する場合は、本件での多成分の酸化物には該当しない。それは、例えば質量%で99%近い含有率を有する単一成分のガラス組成物に小数点以下二桁台の0.09質量%以下の含

50

有率を有する成分を複数含有する場合で、このようなガラス組成物は、本件の多成分の酸化物を含有するというものには該当しない。よって光ファイバー用の石英ガラスやこれに準じる高純度の石英ガラスは本件で対象とするものではない。またアニオンとしてフッ素を多量に含有するフッ化物ガラス、弗燐酸塩ガラス、カルコゲナイドガラス、カルコハライドガラス、オキシナイトライドガラス等の非酸化物系ガラスについても対象とするものではない。

【0022】

ガラス原料及び／または溶融ガラスとは、配設された加熱手段によって加熱される被加熱物を表しており、前述のガラス原料、及びガラス原料と一緒に、あるいは単独で加熱されるガラスカレット、そして均質度を向上するために加熱される溶融ガラスが、この被加熱物に該当するものである。

10

【0023】

そして、ヘリウム及び／またはネオンを前記ガラス原料及び／または前記溶融ガラスに対して供給しとは、ヘリウム及び／またはネオンを前記ガラス原料及び／または前記溶融ガラスといった被加熱物が、加熱手段によって加熱されているところへ、直接的あるいは／及び間接的な手段を使うことによって供給することを表している。

【0024】

ここで、ヘリウム、ネオンの供給を実際に行う方法として、直接的な手段とは、ヘリウム、ネオンの供給源より工程内の被加熱物まで耐熱性の導入管を通じてヘリウム、ネオンを連続的に供給し、さらに接触させることができる方法を含んでいる。またそれ以外に、被加熱物のある工程に隣接する別工程を設置し、予め所定温度に温度調節を施したヘリウム、ネオンを所定量蓄積された状態として準備保持し、被加熱物が充分加熱されたある時点で、二つの工程間を遮断していた耐熱性障壁を取り除くことによって被加熱物にヘリウム、ネオンを供給し、接触させることもできる。一方、間接的な手段とは、ヘリウム、ネオンを元素、あるいは気泡の状態に含有する天然鉱石やガラスカレット、ガラス物品を利用してヘリウム、ネオンを被加熱物に供給し、接触させる方法である。また、あるいは人工的な多孔材料の気孔中に意図的に充填して封じたヘリウム、ネオンを利用することによって、被加熱物までヘリウム、ネオンを供給する方法のことである。この場合、被加熱物とヘリウム、ネオンの接触は利用した鉱石、ガラスカレット、多孔材料等がガラスに溶解していくことによって、溶融ガラスと接触することになるため、供給工程直後の接触工程でのヘリウム、ネオンと被加熱物との接触は間接的なものとなる。

20

30

【0025】

上記、本発明の製造方法によれば、次のような作用を有する。すなわち、ヘリウム及び／またはネオンをガラス中の微小径の泡まで拡散し易くする溶融環境を作り出すことによって、ガラス原料の高温分解反応によって発生した炭酸ガス等の微細気泡の径を溶融ガラス中で急激に膨張させ、浮上させることを可能にするものである。また、ヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラス中の高温状態で所定濃度を維持することによって、ガラス原料の反応以外から持ち込まれる窒素等、微細な気泡の直径を速やかに膨張させる機能を併せ持っている。

【0026】

また、本発明のガラスの製造方法は、請求項1記載の事項に加えて、予め調整したガラス原料を加熱して溶融ガラスにする工程及び／または溶融ガラスにした後の工程で、ヘリウム及び／またはネオンをガラス原料及び／または溶融ガラスと接触させることによりガラス物品にヘリウム及び／またはネオンを0.01～2μL/g(0℃、1気圧)含有させることを特徴とする。

40

【0027】

ここで、ヘリウム及び／またはネオンをガラス原料及び／または溶融ガラスと接触させるとは、ガラス原料を加熱する工程によってガラス原料が高温状態となり、ガラス原料が化学反応を始め、早いものでは既に溶融ガラスの状態となるものがある状況から、さらに反応が進行してガラス原料が全く存在しない状態となった状況までの期間内において前述の

50

各種方法により供給されたヘリウム、ネオンの内、一以上を直接的あるいは間接的に溶融ガラスと接触させる工程のことである。この際に、ヘリウム、ネオンについては、これらガス成分以外のガス成分の共存を許容するものであるが、重要な点は、この接触に際して溶融ガラス中にヘリウム、ネオンが拡散し易い環境となっていることである。そして、この拡散しやすい環境を実現するための手段としては、種々の方法を採用することが可能である。

【0028】

例えば、その直接的な方法としては溶融ガラスとガスとの接触面積をなるべく大きくする方法を採用することができ、また、溶融ガラスとガスの接触面のガス圧を上げることによって強制的に溶融ガラス中にガスが拡散しやすくすることも可能である。さらにガラスとガスの接触する箇所だけを局部的に周囲より高温とすること、物質移動を促進することもできる。そして、他の補助的な物理的手段、方法を併用することも考えられる。また、間接的な方法としては、ガスと溶融ガラスとの間に他の物質を介在させ、一旦高温状態にした後に徐々にガス成分を介在物から溶融ガラス中に拡散させるものである。その方法としては、ガス透過性と耐熱性を合わせ持った耐火性透過膜を介してガスを溶融ガラスと接触させることにより、溶融ガラス中にヘリウム、ネオンを拡散させる方法を採用することによって実現できる。また、ヘリウム、ネオン等を含む不活性気体泡を多数内在させたガラスカレットを予め溶融成形し、そのカレットをガラス溶融炉の溶融室中に投入することによって、これらのガスを溶融ガラス中に導入することも可能である。

【0029】

溶融ガラスとガスとの接触面積をなるべく大きくする方法について、具体的には、次のようなものがある。容易な方法としては、炉内溶融ガラス中に浸漬した耐熱性ガス導入管や多孔材料等からガスを噴出させることによって、溶融ガラス中に多数の気泡を形成させると、それぞれの気泡内のガスが溶融ガラス中に拡散し、溶融ガラス中の微細な気泡の泡径を膨張させて、泡に大きな浮力を付与することによって可能にする方法がある。この方法は、従来行われてきた空気バブリングを応用したものではあるが、従来のバブリング装置をそのまま利用した場合には、ガス排出量や泡径等の諸条件が適正でないため、本発明の方法にこのまま採用することは無理である。このため、泡径をより細かくして接触面積を上げる、あるいはバブリング箇所の溶融ガラスの深さを深くすることによって、1個の泡が浮上する間になるべく長い時間溶融ガラスと接触するように変更することが望ましい。そして、泡径については空気バブリングの半分以下の径とし、さらに接触時間については1.5倍以上の長さを確保する方がよい。ただし、ガラス材質によっては組成的に高温状態での溶融ガラス構造がヘリウム、ネオンの拡散に適した構造を有する場合もあり、そのような材質では比較的容易にヘリウム等のガスの拡散が行える状態であるため、設備上の変更は必要最小限に留められる。

【0030】

また、前述のように比較的ガス拡散が容易な状況にあっては、溶融ガラス液面の上部空間にヘリウム、ネオンを導入することで、溶融ガラス中にこれらのガスを拡散させる方法を採用してもよい。ただし、この方法で問題となるのは、ガラス流量と溶融槽の深さ、そしてガス濃度等である。これらの諸条件を本件の製造方法に最適なものとするためには、なるべくガラス流速を遅くし、溶融槽の深さを浅くし、ガス濃度を高くする方が効果的である。しかし、現実的にはいずれの条件についても生産効率や需要量等によって限界があり、最適の状況で生産するには困難がある。そして、特にガラス流速については、製造費用的な観点から、変更は困難である。よって妥協し難い条件は変更せずに、高い効果を得ようとする、ガラス組成がガスの拡散しやすい材質でない場合には、次のような改善を行う方がよい。

【0031】

すなわち、溶融ガラスの深さを浅くする箇所を部分的に炉内に設け、しかもその箇所でのヘリウム、ネオンの濃度を高く維持することによって、ガスの融液中への拡散を促進する方法を採用することである。そして、この場合、溶融ガラスが炉内の融液深さを浅くした

箇所を必ず通過する構造にすることが大切である。具体的には、このガラス融液の深さが浅い箇所で、300mm以下とするべきであり、ヘリウム、ネオンが拡散し難い熔融ガラスについては、100mm以下に設定することで短時間に拡散が実現できるようにすることがより好ましい。

【0032】

接触部のガス圧を上げることによって強制的に熔融ガラス中にヘリウム、ネオンのガスが拡散しやすくする方法については、具体的に次のようなものがある。すなわち、ガス圧を局部的に増加させるために炉内に専用槽を設け、その専用槽内を熔融ガラスが通過する際にガス圧を高めることで、熔融ガラス中へのガスの拡散を促進させるものである。そして、この炉内床面にはゆるやかな傾斜を設けて、ガス圧によってガラス流れ速度調整ができるようにすることも可能である。またこの専用槽は、耐熱性に加えて気密性が要求されるので、炉内構成部材を選定する際には十分な検討が重要であり、接触部のガス圧を上げるためには、その圧力に応じた密閉性を維持可能な槽であることが大切である。

【0033】

熔融ガラスとガスの接触する箇所だけを局部的に周囲より高温とすることで物質移動を促進する方法については、具体的に次のような点に留意する必要がある。すなわち、前述したような高温に保持できる専用槽を炉内に設置する方法も考えられるが、それ以外の容易な方法として、局所加熱専用の発熱体を増設し、熔融ガラスの粘性を下げ、ガス拡散を増加させる方法がある。この場合に、熔融ガラスがさらに高温となることで逆流等の現象が生じないように、前述したような床面の傾斜構造や雰囲気圧の調整の工夫が必要となる。また温度上昇による炉内構造物の腐食や、熱的スポーリングについての耐久性を事前に検討する必要がある。ガラス組成についても温度上昇によって、特定成分の揮発が著しくなる等の影響を受けることになるため、予めガラス組成の微調整を施す方がよい。

【0034】

他の補助的な物理的手段を併用する場合については、具体的に次のようなものがある。この補助的な物理的手段としては、泡の表面積を増大させるための種々の専用攪翼、専用チューブ構造の採用、ガス拡散のための耐熱性籠状構造物の採用、ガス導入槽や熔融ガラスドレイン構造の採用等の炉内構造内における熔融ガラスとガス界面部を増加させるような構造の採用、泡発生ノズル等のような泡発生開口部の形状変更等がある。

【0035】

専用攪翼は、ヘリウム、ネオンのガスによって熔融ガラス中に形成された一つの泡をなるべく複数の泡に強制的に分割するような機能を持つものである。また、専用チューブについては、この専用攪翼と対で使用されるものであるが、専用翼の旋回する翼の外周とのクリアランスを最適化することによって、専用翼を単独で使用する場合よりも高い効果を発揮するものである。さらに、この専用攪翼と専用チューブの対を発展させたものとして耐熱性籠状構造物がある。この構造物を熔融ガラス中に浸漬して、その中にガスと熔融ガラスを導入し、籠を構成する網状構築物からはガスが泡としては放出されない程度の回転や振動運動を籠に付与することによって、熔融ガラス中へのガスの拡散を促進することを可能とするものである。専用翼、専用チューブ、籠状構造物については、耐食性、耐熱性、高温構造強度が求められるため、白金やそれに類する耐熱性金属材料によって構成するのが好ましい。ただ、特定の性質、例えば強度について特に重視されるような場合については、金属以外のエンジニアリングセラミックスや各種複合材料等も併用することができ、金属強度を向上するために表面被覆材料によって特に重要な箇所を被覆することも可能である。

【0036】

また、ガス導入槽とは、熔融ガラス内にガス溜まりを形成するために上部を耐熱材料で構成されている方がよい。しかし、必要に応じて熔融ガラス外にガス導入槽を構築して、熔融ガラスをこのガス導入槽内に導くことによって、ガスと熔融ガラスを効率良く接触させる方法も採用できる。また、熔融ガラスドレイン構造とは、熔融室内を2室に分割する等して両室間に高低差を設け、熔融ガラスが高位より低位に流れ出すドレイン構造を利用し

て、溶融ガラスとガスの界面の面積を一時的に増加させるような構造を採用しているものである。

【0037】

また、間接的な方法として、前述したガス透過性と耐熱性を合わせ持った耐火性透過膜を介してガスを溶融ガラスと接触させる方法については、具体的に次のようなものがある。すなわち、炉内の耐火性構造の一部または全表面を耐火性構造膜で構成することによって、膜外にあるガス槽から炉内の溶融ガラス中へのガスの拡散を図る方法である。この時、精密なガス圧の調整を行うことにより、泡を形成することなく溶融ガラス中にガスを拡散させることで十分な効果を得る。しかし、それだけでは不十分な場合には、必要に応じてより高い圧力を印加して、溶融ガラス中に泡を形成することによって、さらに高い効果を得ることが可能となる。

10

【0038】

ヘリウム、ネオン等を含む不活性気体泡を複数内在させたガラスカレットを予め溶融成形し、そのカレットをガラス溶融炉の溶融室中に投入することによって、これらのガスを溶融ガラス中に導入する方法については、次のようなものとなる。すなわち、予めなるべく多数の泡を含有するカレットを作成するが、その目的を達成するために前述した各種の方法を併用することができる。またガラス組成については、カレットとして加えることになると、最終的な製品組成とある程度近い組成のカレットである方がよいが、必ずしも同じ組成である必要はない。むしろ、炉内にカレットを導入した際にカレットの溶解によってヘリウム、ネオン等のガスが拡散し始める状態となるため、溶融プロセスのどの段階でこれらのガスを効果的に作用させるかを考慮して添加することが肝要となる。そしてカレット内のガス成分をそれぞれ調整した複数種のカレットを投入することによって、投入時期を適宜コントロールする方法を採用することもできる。またカレットの添加は、必要に応じて他の原料成分とは違う投入機を採用してもよい。またその効果については、複数回に分けて意図的に投入するため、ガス成分はかりでなく、さらにヘリウム等の泡を多数含有する軟化温度やカレットサイズ等の異なる複数のガラスカレットを準備しておき、必要に応じて適宜添加する方法を採用してもよい。また、この方法を採用するもう一つの利点として、ガラス物品の成形工程で発生するガラスカレットを再利用することによって、ヘリウム、ネオンの溶融ガラス中の含有量を増加させることも可能である。

20

【0039】

以上のような、溶融ガラスとガスとの界面面積を増加させる種々の方法は単独で採用してもそれなりの効果を得ることができるが、直接法、間接法に限らず複数の方法を併用することによって高い効果を確実に実現し、溶融するガラス製品の必要仕様から要求される最適な品位のガラスを生産することが可能となる。

30

【0040】

ヘリウム及び／またはネオンをガラス原料及び／または溶融ガラスと接触させることによりガラス物品にヘリウム及び／またはネオンが0.01～2μL/g（0℃、1気圧）含有させることについては、前述した各種の供給方法を必要に応じて適用し、さらにそれに続く種々の接触方法等を採用することによって、泡のない均質な溶融ガラスを得、これを成形、冷却して、ガラス中にヘリウム及び／またはネオンが0.01～2μL/g（0℃、1気圧）含有するガラス製品を得るものであることを意味している。

40

【0041】

ここで、ヘリウム、ネオンについては、いずれも不活性ガス、希ガスと呼ばれる元素分類に属し、元素の電子配置が安定な閉殻構造をとるため、単原子分子として存在するものである。ヘリウムについては、希ガス元素の中で最も軽い元素であり、その大きさが非常に小さく、Van der Waals力による引力も非常に小さく、絶対零度でも常圧では固体化することなく液体を呈するものである。一方、ネオンは、希ガス中ではヘリウムに次いでその大きさが小さいガスで、ヘリウム同様単原子分子で安定構造をとる。このため、ヘリウム、ネオンとも高温溶融して製造し、冷却されたガラス組成物中では、他の構成成分によって構築されたガラス網目構造の空孔に捕捉された状態で存在している。

50

【0042】

そして、被加熱物に供給されて、接触されたヘリウム、ネオンが、熔融ガラス中でどのように、清澄作用を実現するかについて以下に説明する。熔融ガラス中では、一般にガラスを構成する各元素は弱い結合力をもつ網目状態となり、高温であるほど、それぞれの元素位置は相対的に高速に伸縮振動、回転振動、偏角振動をともなった不規則な位置変動を激しく行っている。しかしながら、ヘリウムやネオンは原子構造における電子配列が閉殻構造のため非常に反応性が低く、かつその大きさが小さい。従って、ヘリウムやネオンは熔融ガラスを構成する各種元素と結合しがたく、また上記の種々のモードが複雑に混ざり合った振動を行っている網目の空隙を通過するのに十分に小さい。このため、ヘリウムやネオンは熔融ガラス中に欠陥として存在する泡に至るまで、周囲の元素に影響されることなく容易に拡散していくことが可能である。

10

【0043】

このような原理によって、微細な泡が多数内在する熔融ガラスにヘリウムまたはネオンを接触させることで、微細な泡の泡径を急速に膨張させることができる。その結果、泡径が大きくなった泡は、浮力が大きくなり高速に浮上することによって速やかに熔融ガラスが清澄されることになる。このようにして、ヘリウムやネオンは熔融ガラスの清澄効果をもたらす、単独に利用しても十分な効果を持つものであるが、その効果は熔融ガラス中に各種の清澄剤成分が、含有される場合に強力なものになる。これは、ヘリウムやネオンが各種清澄剤成分と共存する場合には、各種清澄剤成分の添加によって促進された微細な泡の発生の後、これらの泡にヘリウム、ネオンが拡散して膨張させるように作用するものであって、熔融ガラスの清澄過程の中で両方が異なる役割を担うことによって、両方の効果を単純に足し合わせた清澄効果よりも著しく大きな効果となるものである。

20

【0044】

ヘリウム及び／またはネオンは、いずれもガラス構造の網目形成には関与しないが、単独あるいは含量でガラス物品中に0.01 μ L/g以上含有することによって清澄効果を与える。0.01 μ L/gより少ないと十分な清澄効果を与えることが不可能である。さらに0.06 μ L/g以上含有する場合には、確実な清澄効果を発揮することができる。そしてガラス中に含有するガス化可能な成分の含有量が多い様な過酷な条件下でも清澄効果を実現するためには、0.1 μ L/g以上含有することによって十分な清澄効果を熔融ガラスに付与することがより好ましい。一方、ガラス物品中に2 μ L/gを超える含有量となる条件では、ガラス物品を再加熱すると、いわゆるリボイルと呼ばれる再発泡が生じるため好ましくない。またガラス物品、加熱条件によっても違いはあるものの、よりリボイルし難い含有上限値は1.5 μ L/g以下である。そしてこの1.5 μ L/g以下という上限値は、ヘリウム及び／またはネオン以外の清澄剤が共存するガラス物品の場合は、リボイルがより発生しやすくなるため、下方ヘシフトし1.0 μ L/g以下となる。

30

【0045】

一方、ヘリウム、ネオン以外の清澄剤が熔融ガラス中に共存しない場合には、より厳しい条件下でも清澄効果があり、かつリボイルしにくいヘリウム及び／またはネオンの含有範囲は0.1 μ L/g～1.5 μ L/gとなる。他方、ヘリウム及び／またはネオン以外の清澄剤が熔融ガラス中に共存する場合には、より厳しい条件下でも清澄効果があり、かつリボイルしにくいヘリウム及び／またはネオンの含有範囲は0.1 μ L/g～1.0 μ L/gとなる。

40

【0046】

上記、本発明の製造方法によれば、ヘリウム、ネオンの量を清澄に十分なだけ熔融ガラスに対して添加することを可能とするものである。

【0047】

また、本発明のガラスの製造方法は、請求項1または請求項2記載のヘリウム及び／またはネオンを加熱されたガラス原料及び／または熔融ガラスと接触させる際に、該ヘリウム及び／またはネオンの気体の体積含有比が0.1以上にすることを特徴とする。

【0048】

50

ここで、ヘリウム及び／またはネオンについての気体の体積含有比が0.1以上であるとは、ヘリウム、ネオンが存在する環境下において共存する他のガス成分に対するヘリウム、ネオンの体積量の比率が0.1以上でないと本発明の効果を實現できないことを意味している。すなわち、ヘリウム、ネオンの体積含有比が、0.1未満である場合には、ガラス中へ拡散するガスの量が少なくなる結果、溶融ガラス中に存在する微小径の泡径を膨張させ、浮上を促進するに十分な量のヘリウム、ネオンが溶融ガラス中に供給されない。すなわち、溶融ガラスを清澄するために十分な体積濃度のヘリウム、ネオンが溶融ガラスとガスの接触面に存在しないということである。

【0049】

さらに、この体積含有比0.1という下限値については、溶融ガラスの組成が高温でヘリウム、ネオンの拡散し難いガラス材質の場合には、より高い濃度が必要となる。例えば、それはナトリウムやカリウム等のアルカリ元素を多量に含有するガラス等では、ヘリウム、ネオンの拡散速度が小さくなる傾向がある。そのようなガスが拡散し難い環境では、ヘリウム、ネオンの体積含有比は0.2以上であることが必要となり、より好ましい条件は体積含有比0.25以上である。また、溶融ガラス中に溶解している原料を起源とする炭酸塩等の分解ガス成分が多い場合、この条件はさらに厳しくなる。このような場合には、ヘリウム、ネオンの体積含有比は0.3以上となり、さらに好ましくは、0.4以上である。

【0050】

上記、本発明の製造方法によれば、ガラス原料及び／または溶融ガラスと接触するヘリウム、ネオンの量を一定以上の濃度にするこゝで、泡径の膨張に係わる十分なヘリウム、ネオンを確保することができるものである。

【0051】

また、本発明のガラスの製造方法は、請求項1から3の何れかに記載の事項に加えて、ガラス物品の清澄剤成分の含有量が0.001～3質量％となるように予めガラス原料を調整することとを特徴とする。

【0052】

ここで、含有する清澄剤成分量が0.001～3質量％であるとは、ヘリウム、ネオンと共存するガラスの清澄剤の含有量として、好ましい量を規定したものである。そしてこの清澄剤成分は、溶融ガラス中に意図的に添加することによって、含有させているものである。さらにこの清澄剤とは、ガラス原料が熱分解によって溶融ガラス中に形成するガス、あるいはガラス原料粒子間にある大気成分が溶融ガラスから脱泡されずに残留するガス、そして高温状態で溶融ガラスと接触する際に構成材料から溶融ガラス中に発生するガス等の気体成分が、微小径の泡となって溶融ガラス中に存在し、ガラスを不均質なものとするのを改善するため添加される化学物質を意味している。具体的には、溶融ガラス中に形成されるガスとは、 CO_2 、 SO_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 、 H_2 、 Ar 及びその混合ガス等であり、高温時はガラス溶融体からの蒸発・揮発物がガス成分として微量に含まれる場合もある。

【0053】

このような清澄剤として使用される化学物質としては、 As_2O_3 等の素系化合物、 Sb_2O_3 、 $2\text{MgO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $7\text{MgO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $7\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $6\text{CaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{SrO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $6\text{SrO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $4\text{BaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 LaSbO_4 、 SbNbO_5 、 $\text{Sr}(\text{Ca}_{0.33}\text{Sb}_{0.67})\text{O}_3$ 、 LiZnSbO_4 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.0}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Ba}_2\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_8$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ce}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_8$ 、 ZrSbPO_7 、 $\text{Ba}(\text{Sb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ 、 LiSiSbO_5 、 $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{Sb}_2\text{SiO}_{11}$ 等のアンチモン系化合物、 SnO_2 、 CeO_2 、 BaO_2 等の酸化物、過酸化物、 NaNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 等の硝酸塩、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 CaSO_4 、 BaSO_4 等の硫酸塩、 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 等の塩化物、 CaF_2

Na_2SiF_6 、 $\text{LiF} \cdot \text{KF} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 、 KF 等のフッ化物、 Al 、 Si 、 Zn 、 Ga 、 Fe 、 Sn 、 C 等の金属・無機元素、 H_2O 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、ショ糖、グラニュー糖、コーンスターチ、木粉等の炭素含有化合物である有機化合物といった各種化合物、元素、混合物等がある。

【0054】

そして、清澄剤成分については、その種類にもよるが、その含有量が0.001質量%以上であり、ヘリウムやネオンと共存することによって溶融ガラスに清澄効果が得られ、その効果は含有量が0.01質量%以上であるならより大きくなるため好ましい。また、ヘリウムやネオンの拡散し難いガラス組成では0.03質量%以上含有するのが好ましい。一方、3質量%を越えて含有すると発生するガス量が多くなりすぎるので溶融ガラスから泡を除くことが困難になる。また、再熱処理等を行う等の発泡を防ぐための条件の厳しいガラス製品については、2.5質量%を上限とするべきであり、さらに厳しい環境で使用されるガラス製品に適用されるガラス組成では2.0質量%を越えて含有するべきではない。従ってより好ましくは、ヘリウムやネオンと共存する清澄剤成分について0.01~2.5質量%の範囲となる。さらに用途によってその限定範囲は、0.01~2質量%または0.03~2.5質量%、0.03~2質量%、0.01~3質量%、0.03~3質量%等となる場合もある。

10

【0055】

また、清澄剤成分の添加方法については、特に限定されるものではなく、ガラス原料成分として添加してもよいし、溶融したガラスに後から添加してもよい。またヘリウムやネオンの添加時に同時に添加することも可能である。さらに溶融時の容器や溶融ガラス中に浸漬する耐熱性材料からの溶出成分として上記成分を意図的にガラス中に添加することも可能である。また清澄剤をヘリウムやネオンと交互に添加したり、清澄効果を確認しながら添加量を徐々に増減することによって最適な添加量に調整することも可能である。

20

【0056】

上記、本発明の製造方法によれば、溶融ガラス中に清澄の起源となる泡の発生を促すことにより、ヘリウム、ネオンを溶融ガラス中に拡散させる際に、泡径の十分な膨張に到る条件を実現するものである。

【0057】

また、本発明のガラスの製造方法は、請求項1から4の何れかの記載に加えて、ヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラスと接触させる際に、溶融ガラスの粘度を $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下にすることを特徴とする。

30

【0058】

ここで、溶融ガラスの粘度が $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下であることとは、ガラス中にヘリウム、ネオンを拡散させるために必要となる溶融ガラスの粘度の上限値を規定したものである。ヘリウム、ネオンは、拡散係数の温度依存性が比較的に低い傾向を示す、つまり粘度が変動しても他のガスに比較して拡散に著しく影響がでにくい。それでも溶融ガラスの粘度が高くなればなるほど確実にガラス中を拡散し難くなっていく。実際、溶融ガラスにヘリウム、ネオンを接触させた場合、ヘリウム、ネオンが拡散することによって泡径膨張の作用を有する粘度の上限は、 $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

40

【0059】

そして、この溶融ガラスの粘度の上限値については、溶融ガラスの組成によっても変化するが、ヘリウム、ネオンの清澄効果を確実に実現するためには、 $10^5 \sim 10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。また、対象とする溶融ガラスの体積量が大きく、ガスが拡散するに要する時間が長くなる場合には、 $10^5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下である方がよく、さらに確実に溶融ガラス全体に容易に均等拡散させることが重要である場合には、 $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。

【0060】

上記、本発明の製造方法によれば、溶融ガラスの粘度を $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下にすることによって、ヘリウム、ネオンが溶融ガラス中を容易に拡散可能とするものである。

50

【0061】

また、本発明のガラスの製造方法は、請求項1から5の何れかの記載に加えて、溶融雰囲気としてヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラス液面に接触させることを特徴とする。

【0062】

ここで、溶融雰囲気としてヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラス液面に接触させることは、加熱容器内に滞留する溶融ガラスの表面に対して、その上部空間にヘリウム及び／またはネオンを供給することによって、ヘリウム等と溶融ガラスとの接触を行うことを意味している。この時、加熱容器内の上部空間の体積には、特に制約はなく、効率的に接触が行われるならば、ガスの流速等も任意に設定が可能である。但し、上部空間で、所望の濃度のヘリウム、ネオンを溶融ガラスの液面に接触する状態を維持できるように、上部空間の閉鎖性に留意する必要がある。そして、必要に応じて高圧状態を実現できる程度の密閉された構造を採用することによって、溶融ガラス中にヘリウム、ネオンをより拡散させやすい環境を実現することができる。

10

【0063】

上記、本発明の製造方法によれば、溶融雰囲気中のヘリウム、ネオンを被加熱物である高温の溶融ガラス中にその液面から容易に拡散させていくことを可能とする。

【0064】

また、本発明のガラスの製造方法は、請求項6に記載の事項に加えて、ヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラスと接触させる際に、溶融雰囲気圧を0.01MPa以上にすることを特徴とする。

20

【0065】

ここで、ヘリウム及び／またはネオンを含む溶融雰囲気圧を0.01MPa以上にすると、溶融雰囲気中のヘリウム、ネオンを溶融ガラス中に拡散させるために必要となる雰囲気圧の下限値を大気圧差ではなく絶対圧で表し、規定したものである。すなわち、ヘリウム、ネオンは前述したように他の元素に比較して、その大きさが小さく、しかも反応性が極めて低いために0.01MPa程度の減圧状態から溶融ガラス内への拡散が可能である。しかしながら、溶融ガラス中へのヘリウム、ネオンの拡散速度の低いガラス組成について、ヘリウム、ネオンを拡散させようとするならば、0.05MPa以上にすることが好ましい。さらに溶融ガラスの粘性が高い溶融物に対して、本件を実施する場合には、0.1MPaを越える雰囲気圧力の設定が好ましい。また、上記のような条件を設定して溶融する際には、溶融ガラスとヘリウム、ネオンを接触させる槽の密閉性は、諸条件を満足する程度のものが必要となる。

30

【0066】

上記、本発明の製造方法によれば、ヘリウム、ネオンが溶融ガラス液面に接触する際に、ヘリウム、ネオンの液面に対する侵入速度を上昇させることを可能とし、溶融ガラス中へ深く侵入するヘリウム、ネオンの数を増加させることによって、溶融ガラス中により多くのヘリウム、ネオンを拡散させることを可能とする。

【0067】

また、本発明のガラスの製造方法は、請求項1から7の何れかの記載に加えて、ヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラスと接触させた後に、溶融雰囲気圧を0.5MPa以下とすることを特徴とする。

40

【0068】

ここで、ヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラスと接触させた後に、溶融雰囲気圧を0.5MPa以下とするとは、ヘリウム、ネオンと溶融ガラスを接触させることによって、溶融ガラス中にヘリウム、ネオンが拡散し、泡径が膨張し、膨張した泡を雰囲気中に脱気する際に、泡の清澄を促進するための条件を大気圧差ではなく絶対圧で表し、規定したものである。すなわち、0.5MPa以下の雰囲気圧力下であれば、清澄が可能であるが、0.5MPaを越えると清澄は困難となる。そして、この条件は、ガラス粘性の高いガラスであっても十分な効果を得るためには、0.3MPa以下の条件が好ましい。またガラス組成によっては粘度の温度依存性が異なり、そのような条件も加味するならば、より好

50

ましくは0.2MPa以下とすることである。また、熔融ガラス中に脱気する必要がある微小径の泡が少なくなるような原料種を採用するか、あるいは設備的に発生する泡を減らすような改善が行われている場合、さらに低い0.15MPa以下の圧力条件で可能となる。そして、諸条件との整合性も考慮するならば、より好ましくは0.1MPa以下である。また、上記のような一連の条件を実際に熔融炉において実現するためには、各槽がそれなりの密閉性が維持できることが要件となる。

【0069】

上記、本発明の製造方法によれば、ヘリウム、ネオンが熔融ガラス液面に接触し、熔融ガラス液内に拡散して微小泡径を膨張させた後に、0.5MPa以下の雰囲気圧力下で泡径の膨張による泡の浮上効果を促進することによって、清澄を効率よく確実に行うことを可能とする。

10

【0070】

また、本発明のガラスの製造方法は、請求項1から8の何れかの記載に加えて、熔融ガラス及び／またはガラス原料の内部にヘリウム及び／またはネオンを供給することにより接触させることを特徴とする。

【0071】

ここで、熔融ガラス及び／またはガラス原料の内部にヘリウム及び／またはネオンを供給するとは、まず、熔融ガラス及び／またはガラス原料に接触させるヘリウム及び／またはネオンの体積含有比を所望の値に維持できる設備や介在物等を使用し移送させる。そしてヘリウム及び／またはネオンを接触させる際に、その移送手段である設備や介在物は、熔融ガラス及び／またはガラス原料に埋もれた状態、あるいはその中に浸漬した状態であるということを表している。

20

【0072】

この設備や介在物としては、前述の耐熱性という機能に加え、熔融ガラスとの反応性が低いという性質を合わせ持つ材料によって構成され、熔融ガラス中に浸漬して使用される場合がある。また、それとは逆に反応性の高い介在物を熔融ガラスと直接接触させることで、介在物もガラス中に溶解するか、燃焼消失させることによってガラス中には残留してガラスの性質に影響しないようにする場合もある。

【0073】

また、このガラス等とヘリウム等との接触の際に設備や介在物のような移送手段も接触するようにするのは、熔融ガラスの組成がヘリウム、ネオンの拡散速度の低い場合に有効である。すなわち、前述の液面接触の方法では、望ましい十分な効果が得られない場合には、本方法を採用あるいは併用することが好ましい。

30

【0074】

上記、本発明の製造方法によれば、ヘリウム、ネオンを被加熱物であるガラス原料及び／または熔融ガラスの内部にある所望の箇所から接触させるので、液面接触が困難な場合でもヘリウム、ネオンを十分に拡散させていくことを可能とする。

【0075】

さらに、本発明のガラスの製造方法は、請求項1から9の何れか記載の事項に加え、炉内に配設されたガス導入管及び／または多孔性耐火物を通じてヘリウム及び／またはネオンを供給することを特徴とする。

40

【0076】

ここで、炉内に配設されたガス導入管及び／または多孔性耐火物を通じてヘリウム及び／またはネオンを供給するとは、ヘリウム、ネオンを熔融ガラス、ガラス原料と接触させるための手段として、耐火性のガス導入管あるいは、多孔性耐火物を使用することであることを表している。そしてガス導入管、多孔性耐火物の形状としては、熔融ガラス等とヘリウム等の接触が速やかに効率よく行われるのであれば、特に限定されるものではない。ただし高温にて長時間使用されるものであるために、十分な構造強度を長時間維持できることが必要である。

【0077】

50

上記、本発明の製造方法によれば、炉内の所望する箇所の被加熱物に対して、ヘリウム、ネオンとの接触を可能とし、ヘリウム、ネオンの拡散を必要な箇所で容易かつ確実にに行えるようにするものである。

【0078】

また、本発明のガラスの製造方法は、請求項10の記載事項に加え、ガス導入管がPt、Rh、Pd、Osまたは／及びIrを含有する金属材料製であるか、多孔性耐火物がSi、Al、Mg、Crまたは／及びZrを含有するものであることを特徴とする。

【0079】

ここで、ガス導入管がPt、Rh、Pd、Osまたは／及びIrを含有する金属材料製であるか、多孔性耐火物がSi、Al、Mg、Crまたは／及びZrを含有するとは、ガス導入管の構成材料の一部に白金、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムの内、1種以上の元素を含有するか、それとも多孔性耐火物の構成材料の一部に、珪素、アルミニウム、マグネシウム、クロム、ジルコニウムの内、1種以上の元素を含有するということを意味している。

10

【0080】

ガス導入管の構成材料としては、熔融ガラスとの反応性が低く、しかも耐熱性があり、さらに必要となる高温状態下における強度の点で支障のない材料であれば、採用することができる。そして、このような中でも、特に好ましいのは、Pt、Rh、Pd、Osまたは／及びIrを含有することである。一方、多孔性耐火物として、連続気泡を有する構成材料であって、しかも上述同様の熔融ガラスとの反応性や耐熱性、強度についての十分な性能を有するものであれば、採用することができる。そして、より好ましくは、この構成材料としてSi、Al、Mg、Crまたは／及びZrを含有するものを採用するものである。

20

【0081】

さらに、本発明のガラスの製造方法は、請求項1から11のいずれかに記載した事項に加え、ヘリウム及び／またはネオンを所定量含有する鉱物及び／またはガラスカレットをガラス原料として使用することを特徴とする。

【0082】

ここで、ヘリウム及び／またはネオンを所定量含有する鉱物とは、ガラス原料として使用する鉱物の内、特にヘリウム等の含有量が多い鉱石、例えばカンラン石、輝石や玄武岩等、あるいはアルファ崩壊によって岩石中にヘリウムが捕捉された状態で存在する様な鉱石に由来する原料を意図的に使用することを意味する。また、ヘリウム及び／またはネオンを所定量含有するガラスカレットとしては、予めヘリウム及び／またはネオンを気泡として多数含むものを準備しておき、ガラス原料の投入と同種の方法によって、工程中に投入すること、間接的に熔融ガラス及び／またはガラス原料とヘリウム及び／またはネオンとを接触させるものである。すなわち、同じ工程において成形不良等によって発生するヘリウム、ネオンを含有するガラスカレットを炉内の必要箇所に戻して加熱し、再熔融することによって製造をおこなう場合も含まれるものである。

30

【0083】

上記、本発明の製造方法によれば、ヘリウム及び／またはネオンを所定量含有するガラス原料を使用することにより、熔融ガラス等と接触するヘリウム、ネオンの量を必要に応じて調整することによって安定した清澄状態を実現することを可能とし、また成形不良等として発生したガラスカレットを再利用すること、効率の良い経済的な生産を可能とするものである。

40

【0084】

また、本発明のガラスの製造方法は、上述に加えてヘリウム及び／またはネオンを50℃以上に加熱した後、該ヘリウム及び／またはネオンを500℃以上の温度差のある熔融ガラスと接触させることを特徴とする。

【0085】

ここで、ヘリウム及び／またはネオンを50℃以上に加熱した後、該ヘリウム及び／また

50

はネオンを500℃以上の温度差のある溶融ガラスと接触させるとは、溶融ガラスとの接触までにヘリウム及び／またはネオンを加熱することによって少なくとも50℃以上の温度とすること、溶融ガラスと接触した際に、大きな抵抗を溶融ガラスから受けることなくヘリウム、ネオンのそれぞれの単原子分子が溶融ガラス中に速やかに進入していくことができる程度の運動エネルギーを有する状態となる。そして、この後に、ヘリウム及び／またはネオンを500℃以上の温度差のある溶融ガラスと接触させる際に、ヘリウム、ネオンは、その進入していくために必要充分となるエネルギーを溶融ガラスからさらに受けとりつつ、溶融ガラス内部に均一に分散していくことが可能となる。そして、清澄に不可欠の含有量を有する状態となった後、清澄された溶融ガラスは、なおも溶融ガラス中に所定量のヘリウム及び／またはネオンを含有する状態で、溶融ガラスを室温まで冷却することによって、本発明の製造方法は完了することとなる。

10

【0086】

そして前述の工程でヘリウム、ネオンの温度が50℃より低い場合には、溶融ガラス中に効率的かつ均一な分散状態となりにくく、他の攪拌装置や強制的な流動装置等の補助が必要となる。また、溶融ガラスとの温度差が500℃以上であっても、効果的な清澄をもたらすことが困難となる場合もあるため、さらに安定した状態を具現するためには、600℃以上とする方が好ましい。

【0087】

本発明に係る上記の製造方法によれば、清澄不足の溶融ガラスがそのまま成形されることによって、2次的な熱加工が行われる場合において、リボイル等の泡欠陥が生じることなく、安定した品位を有するガラス製品を得ることが可能となるものである。

20

【0088】

また、本発明のガラスの製造方法は、高温保持した溶融ガラスからの冷却によるガラスの生成に限定するものであるが、溶融するためのエネルギーの付与と冷却工程でのそのコントロールについては、固体、液体、気体燃料の燃焼の調整を利用してもよいし、電気、赤外線等の電磁放射線、他の高温媒体からの放射、伝導熱の調整を利用してもよい。ただし、いずれの場合でも本発明のガラスの製造方法を使用する際には、炉内に他のガスが存在する炉内雰囲気において、ヘリウム、ネオン等の不活性気体の濃度を把握する必要がある、目標とするガス濃度を適宜調整することによって、高度な生産管理を可能としている。

【0089】

そして、この炉内に存在する不活性気体の濃度の把握については、ヘリウム、ネオン等を直接計測することも可能であるし、逆に他のガス組成の量を分析することによって、逆算することによって算出することもできる。また、常時測定が困難である場合には、定期的な炉内ガスや溶融ガラスのサンプリングを行うことによって炉内状態を知ることが可能であり、例えば常時測定を行っていても、その精度の補償を行うためのサンプリング計測も併用することが望ましい。

30

【0090】

また、本発明のガラスの製造方法は、他の清澄方法との併用を妨げるものではなく、必要に応じて他の方法と組み合わせて使用することによって、より高い品位のガラス製品を製造することが可能となるものである。すなわち、前述した清澄剤の併用に加えて、他のガスのバブリングや清澄を目的とした攪拌、そして減圧脱泡との併用等も採用することができ、特に、減圧脱泡技術については、ヘリウム、ネオンを一旦溶融ガラス中に拡散させて、微小径の泡を膨張させ、その後減圧脱泡を施すことによって、大きな清澄効果を実現することが可能となるものである。

40

【0091】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のガラス製造方法について実施例に基づいて詳細に説明する。

【0092】

（実施例1）

本発明者らは、本発明を実際の溶融炉に適用するための前段階において、実験室内にて本

50

発明のガラス製造方法の性能を確認するための試験を実施した。最初に行った試験では、予めフラズマディスプレイ基板用のガラスを粉碎したカレットを使用して本件の製造方法の効果を確認した。まず粉碎して作製したガラスカレットを直径30mm、高さ30mmの石英製坩堝C内に8g充填した。この坩堝Cを、図1のように、予め炉内を1500℃に設定するように発熱体41を備え、耐火物Rによって構成された電気間接加熱式の雰囲気炉D内に設置した。

【0093】

この雰囲気炉Dはガス雰囲気を一一定濃度に保持することが出来る性能を有し、過剰なガスを排気管13から雰囲気炉Dの外部に排出することが出来るようになっている。炉内の石英製坩堝Cの上部に直径5mmのアルミナ製のガス導入細管21を接続することが出来る石英製の蓋Pを乗せた。そしてガス導入細管21を接続後、炉内の熔融ガラスの状況をモニターするビデオカメラ（図示省略）による撮影を開始し、その状態で10分間保持した。ガラスカレットが溶解後にヘリウムガスAをガスボンベから炉内に流して、炉内の熔融ガラスの変化を観察した。その結果ヘリウム導入後より熔融ガラスGからの発泡が著しくなり、それは発生する多数の泡によって熔融ガラスGの液面が上昇する程の勢いであって、熔融ガラスGからの多数の脱泡を確認することができた。また、この効果をさらに明瞭に確認するため、ガスの脱泡している際にヘリウムガスAの供給を止めると脱泡が治まり、再度ヘリウムガスAを流すと再び脱泡が著しくなることについても明瞭に確認することができた。

【0094】

こうして充分清澄されたことを確認したガラスを炉内から取り出し、徐冷炉に投入して室温まで冷却した。その後、このガラスにヘリウムがどれだけ含有しているかを調べるため、四重極型質量分析装置を使用して調査を行ったところ、ガラス中のヘリウムガス濃度は、0.28μL/g（0℃、1気圧）であることを確認した。一方、比較例として、同じガラス組成のカレットを準備してヘリウムガスを炉内に導入することなく、同じ加熱処理を施し、徐冷して取り出したガラスには、多数の泡が残留しており清澄できておらず、ヘリウムを含有しないことを確認した。

【0095】

（実施例2）

次にブラウン管用のパネルとして利用されるガラスと液晶パネル用の板ガラスとして使用される2種類のガラスを利用して、本件のガラスの製造方法を使用して、希ガスの濃度と清澄の効果についての調査を実施した。それぞれの使用したガラス材質の組成を表1に示す。なお、この組成分析には、セイコーインスツルメンツ（株）製のSPS1500VRというICP発光分析装置を利用した。

【0096】

【表1】

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	SrO	BaO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂
材質A	63.20	2.00	—	—	9.10	8.90	—	7.60	7.70	1.50
材質B	60.10	15.20	10.00	5.50	6.00	2.50	0.50	—	—	0.20

【0097】

ブラウン管用のガラスである材質Aは、アルカリ元素を含有するものであり、一方、液晶用の板ガラスの材質Bは、無アルカリガラスである。まずこのガラスを粉碎し、粒度0.2～1.0mmのガラスカレットを作製した。このガラスカレットを50gずつ白金製の略円錐形状を有する坩堝中へ充填した。次いでこの坩堝を図1に示すような炉内に、それぞれのガラス材質で同じ粘性となる条件にあわせる温度に保持した状態で投入して熱処理を行い、その際に炉内に導入するヘリウムガスの濃度を意図的に変更した。そして、徐冷工程の後に室温まで冷却されたガラス中に残留する泡の数を数えるための加工を行った。すなわち略円錐形状のガラスを1mm厚の板状に小型ワイヤーソーによって切断した板状

片を10枚作製した。予めあがった薄板状のガラスを、予め準備したガラスと同程度の屈折率の浸液中に浸漬した状態に保持し、光学顕微鏡を使用して透過光にて観察し、画像解析装置で二値化処理を行い、泡数のカウントを実施した。各濃度で加熱処理した場合について、ガラス100枚当たりの泡数の値を算出した。こうして得られた結果を表2に示す。

【0098】

【表2】

泡 数 (個/100ガラス)	ヘリウム体積比(%)	0	0.08	0.12	0.25	0.5	0.75	0.95
	ガラス材質 A	280	275	245	240	169	12	13
	ガラス材質 B	298	278	35	30	21	5	2

10

【0099】

表2から明らかなように、ヘリウム体積比の増加に伴って、ガラス中の泡数は減少する傾向が確認できた。また、その泡の減少の傾向は、ガラス材質によって違いが認められることが判明した。材質Bの無アルカリの組成を有する液晶用板ガラスの場合には、その体積比が0.1近辺より高い場合に特に効果大きいことを確認した。

【0100】

以上のような調査を経て、実際の溶融炉について、本発明のガラスの製造方法を適用した事例を以下で具体的に説明する。

20

【0101】

(実施例3)

液晶用板ガラスは、その板ガラスを透過する光によって画像を表示するため、画像に影響を及ぼす泡等の欠陥は極力少なくする必要がある。そこで、従来使用していた溶融炉に本製造方法を適用することによって、いっそう品位の高い板ガラスの製造が計画された。そこで従来の設備に本製造方法を採用するための新たな改造を施した。本製造方法を適用した溶融炉を図2に示す。耐火物Rで構成されたこのガラス溶融炉は、従来の溶融槽10と清澄槽30の間に新たにガス導入槽20を新設したものである。このガス導入槽20内の溶融ガラスの深さ300mmで、炉床に棒状電極14を備えている。この溶融炉では、まず予め均質に混合調整された、ガラス原料とガラスカレットが溶融槽10の原料投入口11に据え付けられた原料投入機から投入される。投入された原料Bは、溶融槽中に配設されたバーナー31と電極12によって加熱され、溶融ガラスGを生成する。この溶融ガラスGは、この段階ではまだ充分ガラス化反応が終了していない部分もあり、不均質な状態である。そしてこの溶融ガラスGは、溶融槽10に連結したスロート40を通過してガス導入槽20に流れ込む。

30

【0102】

このガス導入槽20上部には、ヘリウムガスAを槽内上部空間に充満させるための白金ロジウム製のガス導入管21が配設されている。この導入管21から導入されたヘリウムガスAが、溶融ガラスGとその液面を介して接触することによって、溶融ガラスG中に存在する微小径の泡を著しく膨張させる。その結果、溶融ガラスGからの脱泡は速やかに進む。ただ、液晶用板ガラスでは、清澄は非常に重要であることから、このガス導入槽だけでは脱泡が不完全のまま、成形部に流れ出すことがあり、さらに清澄を充分行うため、溶融ガラスは清澄槽30へ流れ込むことになる。よって、条件を整えれば、将来的にはこの清澄槽30は、現在のものより小型の設備で充分となると考えられ、さらには、清澄槽なしでも充分高品位の溶融ガラスが得られるものと予測される。そして、次に溶融ガラスGは、清澄槽に連結したフィーダー50で攪翼51によって、脈理等の溶融ガラスの不均質な部分が除去されるようになっており、この後の成形部で板ガラスの成形が連続的に行われることになる。

40

【0103】

50

このようにして得られた液晶用の板ガラスは、泡不良の発生率が減少しており、従来の製品に比較して、工程における歩留まりが約1割向上し、高精細の液晶用基板用板ガラスとして安定した生産が行える品位を確保できるようになった。

【0104】

(実施例4)

電子部品用板ガラスは、ガラス中の残留泡は重欠陥であるため、清澄剤を添加して対応していたが、環境問題等の原因でなるべくその使用量を減らさねばならなくなっている。このため、その代替手段として本発明のガラスの製造方法を適用した。図8に本方法を適用するために使用したガラス溶融炉の断面図を示す。溶融炉は高温耐蝕性等の諸特性を満足する耐熱性耐火物Rで構成されている。この溶融炉では、原料投入口11を備えた溶融槽10とヘリウムガスAを導入するガス導入槽20、そして泡の脱泡を行う清澄槽30がそれぞれスロート40を介して接続されている。そして、清澄槽30はフィーダー50に接続され、最後にガラス取り出し口60より成形部へ接続されている。

【0105】

予め、均質混合されたガラス原料は、原料投入口11から溶融槽10に投入され、炉床近傍に設置された電極12によって加熱される。このように、所定の組成となるよう予め調整したガラス原料Bを加熱する工程を経ることによって、ガラス化反応を始め、溶融ガラスGが形成される。その後、溶融ガラスGはスロート40を通じてガス導入槽20に流れ込み、炉床より白金製の耐火性導入管21を通じて予め100℃まで加熱されて炉内に導入されたヘリウムガスAのパブリング域を通過する事によって、溶融ガラスGは、ヘリウムガスAと接触することになる。この接触の際の温度は、バーナー31の燃焼による加熱コントロールによって溶融槽10よりさらに50℃高温の状態に維持されている。

【0106】

そして、これ以降の工程においてヘリウムをガラス物品換算値で0.001~2μL/g(0℃、1気圧)含有するガラスを室温まで冷却する工程を溶融ガラスGは通過していくことになる。すなわち、ヘリウムガスAと接触することによって溶融ガラスG中にヘリウムAは、一時的に最終的な含有量よりも多量に含有されるようになり、清澄不十分なため溶融ガラス中に存在する微細な泡にヘリウムAが拡散していくことで泡径が膨張する。その間に溶融ガラスGは、ガス導入槽20と清澄槽30の間のスロート40を通過して清澄槽に入り、清澄槽30に設置された炉床近傍の電極12や側壁に設置されたバーナー31からの燃焼ガスによる加熱によって、溶融ガラスG中の泡が浮上して脱泡され、清澄が行われる。脱泡後の排ガスは、排気口13を経て排気される。また、清澄された溶融ガラスGは、フィーダー50に設置された機51によって均質性を向上させて、取り出し口60より流出して成形部で所定形状に成形され、その後徐冷炉によるアニールを経て冷却したガラス製品となる。

【0107】

得られたガラス製品について、目視検査にて泡品位の外観検査を実施したところ、製品仕様を満足するものであり、高い均質性を有することが確認できた。また、同じく得られたガラス製品中のヘリウムの含有量を四重極型質量分析計によって調査すると0.56μL/g(0℃、1気圧)であることが判明した。ここで、四重極型質量分析計によるガス分析は、製品を粉碎後、その粉碎された被測定ガラス試料を白金皿に入れ、その白金皿を分析計の試料室に保持して 1.33×10^{-5} Pa(即ち、 10^{-7} Torr)の真空状態とした後、加熱して放出されたガスを0.0001μL/gの測定感度を有する四重極型質量分析計に導くことによって分析を行ったものである。

【0108】

(実施例5)

次に本発明のガラスの製造方法をガラス繊維用の溶融炉について適用した例について、図4を参照しながら説明する。溶融槽10には、その原料投入口11に原料投入機としてスクリーチャージャーが2台(内、1台は図示省略)設置されており、この投入機から予め均質混合したガラス原料を投入することが出来る構造である。またこの溶融槽10は、

ガラス原料B表面が低温となるコールドトップ形式の溶融槽となっている。このため、投入されたガラス原料Bは溶融槽10内で溶融ガラスG上に堆積した状態に保持され、炉床に配設された棒状電極14によって加熱され、この工程が所定の組成となるよう予め調整したガラス原料Bを加熱する工程となっている。溶融された溶融ガラスGは、清澄槽30と溶融槽10の間に設けたガス導入槽20を通過する際に、炉床にある白金製の希ガス導入管21より分圧比がヘリウムは0.75、ネオンは0.1、窒素は0.15の比率のガスAによるバブリング域を通過する。この工程が、ヘリウム及び／またはネオンを溶融ガラスGの内部で接触させることを可能とするものである。溶融ガラスGに拡散しきれなかったヘリウム及び／またはネオンは、ガス導入槽20上部に設けたガス溜まり部より吸引されて再利用するシステムが構築されている。また、このガス導入槽20については、ガスAが溶融室10側に流れ込むことによって、パッチ層の厚みの均一性を損ねてコールドトップ方式の溶融方式の条件に悪影響を及ぼすことないように、常にガス溜まり部のガスを液面センサー等によって監視するシステム(図示省略)も配設されている。

10

【0109】

溶融ガラスGは、炉内の数カ所でサンプリングを行って分析すると、ヘリウムを0.4~0.9 μ L/g(0℃、1気圧)、ネオンを0.06~0.19 μ L/g(0℃、1気圧)含有しており、このガラスが室温まで冷却する工程を通過していくことになる。つまりガス導入槽20に接続した清澄槽30では、炉床の電極14とバーナー31による燃焼ガスを利用して泡径を膨張させ、溶融ガラスGの表面への泡の浮上を促進させている。そして、清澄槽30に連結したフィーダー50において、ガラス流れに垂直に設置した3台のスターラー51を利用して均質混合した後、成形部にてプッシング成形され、室温まで冷却されている。

20

【0110】

得られたガラス繊維中のヘリウム、ネオンの含有量について、四重極型質量分析装置を使用して分析するとヘリウムが0.3~0.78 μ L/g(0℃、1気圧)、ネオンが0.05~0.098 μ L/g(0℃、1気圧)であって、本発明の方法により製造されたガラス製品は所定量のヘリウム、ネオンを含有し、しかも微細な泡が含まれない均質なものとなっていることが判明した。

【0111】

(実施例6)

光部品用途で利用される機能性ガラス材料は、高い均質性が要求される材料ではあるが、市場規模が未だ成熟しておらず、発展途上にある。このためこの用途で利用されるガラス材料は、大型の連続溶融炉で生産するほどのガラス量を確保する必要性がない。そこで、白金製溶融ポットによってパッチ生産が行われている。この溶融ポットでの光部品用ガラスの生産に本発明のガラスの製造方法を適用した例を説明する。この光部品用途の材料は、ガラスの屈折率や分散、さらには光線透過率、粘性、膨張係数、密度等の各種光学定数や材料特性について多様な材料が必要となり、そのため数種類の組成の異なるガラス材質が要求に見合う頻度で生産されている。このためガラス材質によっては、ヘリウム、ネオンが拡散しやすい材質から拡散しにくいものまで複数存在する。その場合には、ヘリウム、ネオンの拡散のし易さに応じて、溶融ポットの構造も異なったものが採用されている。

30

40

【0112】

採用したガラス溶融ポットの断面図を図5、図6に示す。図5の形式の溶融ポット70は、ヘリウム、ネオンが拡散し易いガラス材質を溶融するためのものである。この炉を使用する場合には、ガラスの製造方法は次のようになる。ガラス原料は、予めロッキングミキサーによって3時間、均質に混合される。そして溶融ポット70の原料投入口11から複数回に分けて投入される。溶融ポット70の加熱はポット70の周囲の発熱体41によって最高温度1500℃までの加熱が行われる。そして投入された原料は、この発熱体41によって加熱されて、所定の組成となるよう予め調整したガラス原料を加熱する工程が行われることになる。

【0113】

50

次の段階として、溶融ポット70の内側壁にそってポット70の底まで伸び、先端部に連続気孔を有するアルミナ(Al_2O_3)製の耐熱性多孔材料22を備えた白金製ガス導入管21からヘリウムガスAが導入される。ヘリウムガスAを導入しながら、スターラー51を回転することによって溶融ガラスG中へのガスの拡散を促進することができる。このようにして、ヘリウム、ネオンを溶融ガラスGと接触させる工程を溶融ポット70内で行うことができた。そしてこの後、ヘリウム、ネオンはガラス原料の高温分解反応で発生した炭酸ガス、酸素等の微小径の泡まで拡散していき、泡径が膨張するように働き、その結果脱泡が促進される。そして脱泡が充分完了した溶融ガラスGは攪拌によって充分均質化され、その後、ポットの底に存在する溶融ガラス流出口60より流しだされて鑄込み成型された。

10

【0114】

鑄込み成型後の $200 \times 200 \times 800$ mmの寸法を持つブロック状ガラスについて、徐冷冷却後にその一部を大型ダイヤモンドホイールで切り出し、粉碎して分析用試料を作成した。次いでこの試料を用い、ヘリウム含有量について前述と同様の手法により分析したところ、このガラスのヘリウム含有量は $0.42 \mu L/g$ ($0^\circ C$ 、1気圧)であることが判明した。また、肉眼観察によって、このガラスの泡が認めがたいものであり、均質な品位となっていることについても確認できた。

【0115】

同じ用途で使用される他のガラスについては、屈折率の調整のためガラス中のアルカリ金属元素の含有量が増大し、その結果ガラス中へのヘリウム、ネオンの拡散が前述のガラス組成より低いため、溶融ガラスGとガスAの接触面積を増加させる必要がある。このために採用した溶融ポットの断面図を図6に示す。このポット70では、ポット70底面にヘリウム、ネオンを蓄えるためのガス蓄積室80が設けられている。ガスは一旦ここに蓄積された上、予加熱された状態でポット70底面の耐熱性多孔材料22を介して溶融ガラスGと接触する。

20

【0116】

この方法では、所定の組成となるよう予め調整したガラス原料を加熱する工程を経た溶融ガラスGについて、シリカ(SiO_2)製の耐熱性多孔材料22を介して間接的にヘリウム、ネオンと接触させることによってヘリウム及び/またはネオンを溶融ガラスGと接触させる工程を実現することになる。ここで、溶融しているガラスGが、前述したようなヘリウム、ネオンを拡散し易いガラス材質であれば、ポット70内の溶融ガラスG中へ発泡する程に圧力を上げなくても、底面の耐熱性多孔材料22の表面からのヘリウム、ネオンの拡散だけで十分な清澄効果を有する。ただし、ヘリウム、ネオンの拡散速度の低い材質では、さらに図6のように溶融ガラスG中に多数の泡を形成させることによって、ヘリウム、ネオンの拡散を促進する必要がある。こうして、脱泡を行ったガラスGは、ガラス中にヘリウム及び/またはネオンを $0.001 \sim 2 \mu L/g$ ($0^\circ C$ 、1気圧)含有する状態となり、この溶融ガラスGを鑄込み成型した後、室温まで徐冷する工程を経て、本発明のガラスの製造方法を実施することができた。

30

【0117】

(実施例7)

電子部品用粉末ガラスの溶融に本発明のガラス製造方法を採用した事例について説明する。このガラスは、ディスプレイデバイス用の板ガラスの封着に利用されるものであり、ガラス中に微細な気泡が存在すると封着時に粉末ガラスからの発泡によってディスプレイの強度等の機能低下する問題があるため、気泡のない溶融ガラスを製造することが大切である。そこで、このガラスの溶融に本発明の製造方法を適用した。溶融は、2段階に分かれ、最初の段階ではヘリウムガス泡がガラス中に多数巻き込まれた状態のカレットを作製した。すなわちヘリウム雰囲気中で白金ポットを使用して加熱をおこない、その結果生じたガラス融液をスターラーの翼の一部がガラス液面よりヘリウム雰囲気中に飛び出した状態でスターラーを回転させることによって、意図的に溶融ガラス中に雰囲気からのヘリウムガス泡が多数巻き込まれるようにした。このようにして微細なヘリウム泡を多数含有す

40

50

る状態で溶融ガラスを流し出して水砕を行い、ガラスカレットを作製した。

【0118】

こうして得られたヘリウム泡を含有した清澄用ガラスカレットを乾燥して投入用のカレットを準備する。そして、炭酸塩等の原料を大気雰囲気にて1800℃で溶融した5時間溶融した後、この投入用カレットを溶融ガラス中に投入することによってヘリウムガスと溶融ガラスを接触させた。そして、溶融ガラスに接触したヘリウムガスは溶融ガラス中へ拡散していき、炭酸塩等の分解によって発生していた微細な炭酸ガスの気泡にまで到達して、その気泡の直径を膨張させるように働く。その結果、泡径の膨張によって浮力を得た泡は、溶融ガラス表面に脱泡されて、清澄が行われた。このようにして清澄されたガラスをロール成形機によって薄膜状ガラスに成形し、その後ボールミルで粉砕した。

10

【0119】

製造したガラス粉末の評価を四重極型質量分析装置によって分析するとヘリウムが0.23 μ L/g(0℃、1気圧)であることが判明した。また、さらにこのガラスを使用して、200×200mmのソーダ板ガラスの周囲に塗布して20検体の封着試験を実施したところ、いずれの試料についても界面部に問題となるような発泡が認められず、本発明の製造方法によって高い機能を有するガラス製品が製造できることを確認できた。

【0120】

【発明の効果】

上記本発明のガラスの製造方法によれば、被加熱物である溶融ガラス等へのヘリウム、ネオンの供給工程として、溶融雰囲気として供給するか、あるいは被加熱物の内部に供給することによってヘリウム、ネオンを溶融ガラスと接触させ、速やかに拡散することにより微小径の泡に達し、その泡の泡径を膨張させる効果を有するものである。(対応請求項1、6、9)

20

【0121】

また、上記に加え、本発明のガラスの製造方法によれば、溶融雰囲気による供給の場合に、その雰囲気圧が0.01MPa以上でヘリウム、ネオンを接触させて高速の拡散を可能とし、その後、雰囲気圧を0.5MPa以下とすることによって、膨張した泡を速やかに溶融ガラスから脱気すること、効率良く清澄する効果を有するものである。(対応請求項1、7、8)

【0122】

さらに、上記に加え、本発明のガラスの製造方法によれば、被加熱物の内部にヘリウム、ネオンを供給する場合に、特定材料で構成されるガス導入管及び/または多孔性耐火物を通じて接触させるか、ヘリウム、ネオンを所定量含有するガラス原料及び/またはガラスカレットにより接触させることにより、ヘリウム、ネオンを確実に拡散させ、それによって安定した清澄状態が実現できる。このため、均質度の高いガラス製品を安定生産する効果を有するものである。(対応請求項1、10、11、12)

30

【0123】

また、上記に加えて、本発明のガラスの製造方法によれば、ヘリウム、ネオンが被加熱物に拡散する諸条件の内、被加熱物であるガラス中の清澄剤成分量と溶融ガラスの粘度、ヘリウム、ネオンの体積比を限定することによってヘリウム、ネオンが被加熱物中を容易に拡散し、泡径を速やかに効率的に膨張させ、溶融ガラス中で膨張した泡を清澄することができ、このため、諸条件を適切に実現することによって大型のガラス連続生産炉から小型のバッチ生産炉まで、製造設備の大小に依存することなく円滑に生産を行える効果を有するものである。(対応請求項1、3、4、5)

40

【0124】

さらに、上記に加えて、本発明のガラスの製造方法によれば、ヘリウム、ネオンを被加熱物と接触させることで溶融ガラス、ガラス物品にヘリウム、ネオンを0.001~2 μ L/g(0℃、1気圧)含有させて、被加熱物に供給、接触するヘリウム、ネオンの量を清澄に充分なだけ増加させることによって、本製造方法において、清澄を行うに必要となる基本的な条件に関して満足する効果を有する。(対応請求項1、2)

50

【0125】

そしてさらに、上記に加え、本発明のガラス製造方法によれば、ヘリウム、ネオンの拡散し易い溶融環境を溶融ガラスに作り出し、安定した品位のガラスを生産できる工程よりなるものであって、さらに膨張した泡が浮上し易い環境とすることによって、原料起源がどうかに関わらず、溶融ガラス中に存在する微小径の泡を清澄する高い清澄機能を実現する方法である。そしてこのため、各種製品の仕様等から要求される高品位の均質性を持つガラス製品を経済的に安価で、しかも確実に製造することを可能とするものであり、大量生産を行うガラス製品にも適用することを容易とするものである。(対応請求項1、12、13)

【図面の簡単な説明】

10

【図1】本発明を適用した雰囲気炉の側断面図。

【図2】本発明のガラスの製造方法を適用した連続溶融炉の側断面図。

【図3】本発明を適用した他の溶融炉の側断面図。

【図4】本発明を適用した他の溶融炉の側断面図。

【図5】本発明を適用した溶融ポットの側断面図。

【図6】本発明を適用した他の溶融炉の部分側断面図。

【図7】従来の連続式溶融炉の側断面図。

【図8】従来のパッチ式溶融炉の側断面図。

【符号の説明】

10 溶融炉の溶融槽

20

11 原料投入口

12 板状電極

13 ガス排出管

14 棒状電極

20 ガス導入槽

21 耐熱性ガス導入管

22 耐熱性多孔材料

30 清澄槽

31 パーナー

40 スロット

30

41 発熱体

50 フィーダー

51 スターラー

60 ガラス取り出し口

70 溶融ポット

80 ガス蓄積室

A ヘリウムガスまたはノ及びネオンガス

B ガラス原料

C 坩堝

D 雰囲気炉

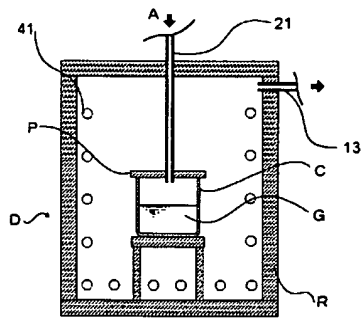
40

P 坩堝の蓋

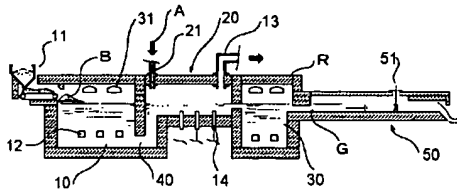
G 溶融ガラス

R 耐火物

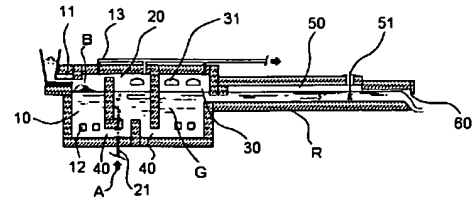
【図 1】



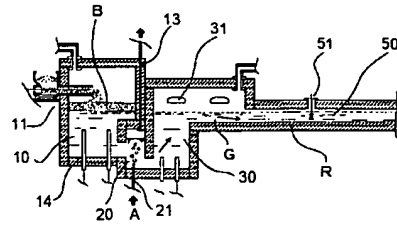
【図 2】



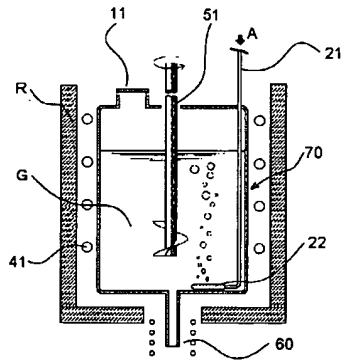
【図 3】



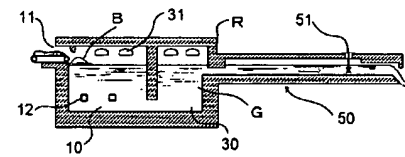
【図 4】



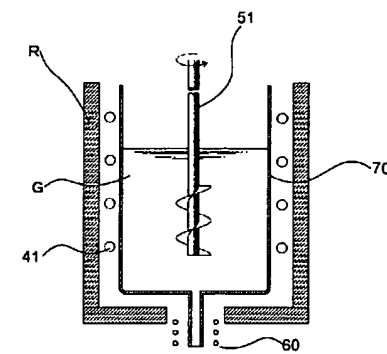
【図 5】



【図 7】



【図 8】



【図 6】

